

**PRODUCTION OF SOLID ACID CATALYST**

**Patent number:** JP9075735  
**Publication date:** 1997-03-25  
**Inventor:** MATSUZAWA KENJI; TSUTSUMI TOSHIYUKI  
**Applicant:** JAPAN ENERGY CORP  
**Classification:**  
**- International:** B01J27/053; B01J37/06; C07B41/06; C07C45/46; C07C49/813;  
C07B61/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19950263620 19950919  
**Priority number(s):** JP19950263620 19950919

Report a data error here

**Abstract of JP9075735**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst less liable to cause the leaching of sulfuric acid even in the case of use in a polar solvent such as water or alcohol with satisfactory reproducibility by washing a sulfuric acid-contg. solid acid catalyst with one or more kinds of liqs. selected from among water, an org. solvent and an inorg. gas in a supercritical state. **SOLUTION:** A sulfuric acid-contg. solid acid catalyst which is one or more kinds of metal oxides selected from among zirconia, titania, alumina, silica, hafnia, iron oxide, tin oxide and lead oxide, a multiple metal oxide contg. two or more kinds of such metal oxides as constituents or a mixture of such metal oxides with a multiple metal oxide is washed with one or more kinds of liqs. selected from among water, an org. solvent and an inorg. gas in a supercritical state such as CO<sub>2</sub>. The objective catalyst less liable to cause the leaching of sulfuric acid even in the case of use in a polar solvent such as water or alcohol is obtd. with satisfactory reproducibility.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-75735

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/053			B 0 1 J 27/053	Z
37/06			37/06	
C 0 7 B 41/06		7419-4H	C 0 7 B 41/06	Z
C 0 7 C 45/46			C 0 7 C 45/46	
49/813		9049-4H	49/813	
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-263620

(22) 出願日 平成7年(1995)9月19日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 松沢 憲治

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 堤 俊幸

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 並川 啓志

(54) 【発明の名称】 固体酸触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い活性を有し、水やアルコールなどの極性溶媒中で使用しても硫酸の溶出が起りにくい触媒を再現性良く得る方法を提供すること。

【構成】 硫酸分を含有する固体酸触媒を、水またはアルコールなどの有機溶媒で洗浄処理することからなる固体酸触媒の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸分を含有する固体酸触媒を、水、有機溶媒及び超臨界状態の無機ガスから選ばれる1種または2種以上の混合液で洗浄処理することを特徴とする固体酸触媒の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の硫酸分を含有する固体酸触媒が、ジルコニア、チタニア、アルミナ、シリカ、ハフニア、酸化鉄、酸化錫及び酸化鉛から選ばれる金属酸化物の一種あるいは二種以上、あるいはそれらの二種以上を成分とする複合金属酸化物あるいはそれらの金属酸化物と複合金属酸化物の混合物であることを特徴とする固体酸触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の有機溶媒が、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、ピリジン、ブタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンから選ばれる一種或いは二種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の超臨界状態の無機ガスが、二酸化炭素であることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体酸触媒の水又はアルコール等の有機溶媒を用いた洗浄処理による製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 化学工業においては、アルキル化反応、エステル化反応、異性化反応などの酸触媒を必要とする反応が多数知られている。従来この種の反応には、硫酸、塩化アルミニウム、フッ化水素、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒が使用されている。しかしこれらの酸触媒は金属を腐食させる性質があり、高価な耐食材料の使用あるいは耐食処理を施す必要があった。また通常、反応後の反応物質との分離が困難な上に廃酸処理が必要であり、アルカリ洗浄などの複雑な工程を経なければならず、環境面にも大きな問題があった。さらに触媒を再利用することも非常に困難であった。

【0003】 かかる状況に鑑み、周期律表第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物を硫酸分含有溶液と接触させた後、350～800℃で焼成した硫酸分含有金属酸化物が100%硫酸(H。(ハメットの酸度関数)は-11.93)より高い酸強度を示すことを見出し、硫酸分含有固体酸触媒の製造方法を提案した(特公昭59-6181公報)。これらの固体酸触媒は、その高い酸強度ゆえに各種の酸触媒反応に対し高い触媒性能を有し、しかも腐食性が低く、反応物質との分離が容易で廃酸処理も不要、触媒の再利用も可能といった長所を有してお

り、様々な工業的反応において従来の酸触媒の代替が期待されている。

【0004】 また、このような硫酸分含有固体酸触媒にさらに第VIII族金属を担持することにより、直鎖炭化水素の異性化反応において触媒寿命に優れた触媒が提案されている(特開昭61-263932公報、特開昭61-153140公報等)。さらに硫酸分含有ジルコニア触媒に鉄とマンガンの酸化物を含有させることにより、直鎖炭化水素の異性化反応において触媒活性に優れた触媒が提案されている(米国特許4918041公報)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらの硫酸分含有固体酸触媒は、その調製法の微妙な違いにより得られる触媒の性状が変化する。また、水やアルコール等の極性溶媒中で使用すると硫酸の溶出が起きて触媒性能の変化あるいは金属の腐食を引き起こす等の問題があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記現状に鑑み鋭意研究を進めた結果、上記硫酸分含有固体酸触媒を水またはアルコールなどの有機溶媒で洗浄処理した触媒が、様々な反応に対し高い触媒活性を有し、また硫酸の溶出が起きにくいことを見出した。本発明はかかる知見に基づきなされたもので、本発明の目的は、高い活性を有し、水やアルコール等の極性溶媒中で使用しても硫酸の溶出が起りにくい触媒を再現性良く得る方法を提供することにある。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明は、硫酸分を含有する固体酸触媒を、水またはアルコールなどの有機溶媒で洗浄処理することからなる固体酸触媒の製造方法である。

【0008】 上記硫酸分含有固体酸触媒としては、例えば硫酸分含有金属酸化物触媒が挙げられる。金属酸化物としては、触媒活性を示すものであればどのようなものを用いてもかまわないが、例えばジルコニア、チタニア、アルミナ、シリカ、ハフニア、酸化錫、酸化鉄、酸化鉛等から選ばれる1種あるいは2種以上の混合物が用いられる。また、それらの金属酸化物を成分とする複合金属酸化物(シリカアルミナ、チタニアジルコニア等)や、金属酸化物と複合金属酸化物の混合物も挙げられる。これら硫酸分含有固体酸触媒には、白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウム等の金属元素を含んでも構わない。またさらに、ゼオライト、粘土化合物、またはこれらの混合物や、活性炭のような多孔質物質と混合・成形して用いることもできる。これらの金属酸化物、金属酸化物に金属元素を担持したものあるいは金属酸化物又は金属元素を担持した金属酸化物と多孔質物質との混合物は、硫酸分を含有させて触媒とする。その方法であるが、前述の金属酸化物含有物質あるいはそ

の前駆物質に硫酸分を含有させた後、350～900℃の温度で焼成する。また、焼成して得られた触媒に、前述の金属酸化物含有物質を混合する等、様々な方法により製造することができる。

【0009】硫酸分を含有させる方法としては、硫酸や硫酸等の硫酸分含有溶液と接触させる方法、硫化水素や亜硫酸ガス等のガスと接触させる方法、硫酸等の硫酸分含有化合物と固相で混合させる方法、金属あるいは金属酸化物の硫酸塩を加水分解あるいはそのまま焼成する方法等が挙げられる。この中でも特に硫酸や硫酸の水溶液と接触させる方法、あるいは硫酸と固相で混合させる方法が好ましい。硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で、0.1重量%以上とするのが好ましい。0.1重量%以下では、酸量が少なくなり、十分な活性を有する触媒が得られ難い。また触媒全量中の硫黄量換算で10重量%を越えると安定性が低下するため、10重量%以下とすることが好ましい。

【0010】本発明の触媒は、上述した方法で得られた硫酸分含有固体酸触媒を、水またはアルコール等の有機溶媒を用いて洗浄処理することにより改質し得られる。用いる溶媒としては特に限定は無いが、硫酸分を溶出できるものが用いられる。例えば水、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、ピリジン、ブタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、流体或いは超臨界状態の二酸化炭素等またはそれらの混合物が挙げられる。これら溶媒には、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、フッ化水素等のような酸や、第4級アンモニウム水酸化物、脂肪族アミン、アミノピリジンやジピリジル等のピリジン誘導体、トリイジン等のアニリン誘導体、アンモニアといったアルカリ、また塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、硫酸といった塩が含まれていても構わない。

【0011】硫酸分含有固体酸触媒の上記溶媒による洗浄処理は、通常の液相での接触、気相と液相の混合状態での接触あるいは超臨界相での接触等によって行われる。これら液相の使用量は、触媒重量の1/3以上、好ましくは同重量以上である。1/3重量未満でも洗浄効果はあるが、残留する硫酸分が溶出したり触媒活性が低下する場合がある。また洗浄処理温度は0℃から500℃の範囲、洗浄処理圧力は常圧から150気圧の範囲が好ましい。洗浄処理時間は、触媒と液相との接触状態にも依存するが、5秒以上、好ましくは10秒以上である。5秒未満では残留する硫酸分が増加し、触媒から硫酸分が溶出したり触媒活性が低下する場合がある。

【0012】洗浄処理後の固体酸触媒は、濾過等通常の手段により溶媒と分離した後そのまま触媒として用いても、または乾燥や焼成などの活性化を行った後触媒とし

て用いても構わない。

【0013】

【実施例】洗浄処理前の硫酸分含有固体酸触媒の調製方法を以下に示す。

【0014】(触媒A)市販のオキシ塩化ジルコニウム1kgを蒸留水20lに溶解しこの溶液を室温で攪拌しながら、28%アンモニア水を最終的にpHが8になるまで加えて沈殿を生ぜしめた。生成した水和ジルコニアを濾過し、蒸留水で洗浄した後100℃で乾燥した。この乾燥水和ジルコニアに、0.5mol/l硫酸水溶液を10l加えて接触させた後過剰硫酸を濾過により除去し、乾燥後、600℃で3時間焼成し、硫酸分含有固体酸触媒(触媒A)を得た。得られた触媒A中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で3.3重量%であり、BET比表面積は91m<sup>2</sup>/gであった。

【0015】硫酸分含有固体酸触媒の洗浄処理例

(触媒B、C)上記触媒A10gに蒸留水100mlを加えて常圧下20℃で10分間攪拌した。濾過により固液分離を行った後、固形物を室温で乾燥し、触媒Bを得た。得られた触媒B中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.1重量%であった。また得られた触媒B5gに蒸留水50mlを加えて常圧下20℃で10分間攪拌した。濾過により固液分離を行った後、固形物を室温で乾燥し、触媒Cを得た。得られた触媒C中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.1重量%であり、触媒Bと変わらなかった。

【0016】(触媒D)上記触媒A10gに蒸留水100mlを加えて常圧下50℃で10分間攪拌した。濾過により固液分離を行った後、固形物を室温で乾燥し、触媒Dを得た。得られた触媒D中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.0重量%であった。

【0017】(触媒E)上記触媒A15gにメタノール150mlを加えて常圧下20℃で10分間攪拌した。濾過により固液分離を行った後、固形物を室温で乾燥し、触媒Eを得た。得られた触媒E中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.4重量%であった。

【0018】洗浄処理済触媒の焼成例

(触媒F)上記触媒Bを空气中450℃で3時間焼成し、触媒Fを得た。得られた触媒F中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.2重量%であり、BET比表面積は98m<sup>2</sup>/gであった。

【0019】(触媒G)上記触媒Dを空气中450℃で3時間焼成し、触媒Gを得た。得られた触媒G中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.1重量%であり、BET比表面積は100m<sup>2</sup>/gであった。

【0020】(触媒H)上記触媒Eを空气中400℃で2時間焼成し、触媒Hを得た。得られた触媒H中の硫酸分の含有量は、触媒全量中の硫黄量換算で2.5重量%であり、BET比表面積は88m<sup>2</sup>/gであった。

【0021】触媒反応例(アシル化反応)

(触媒F) 触媒F 2 g、クロロベンゼン22.5 g、p-クロロベンゾイルクロリド3.5 gを50 mlの冷却管及び攪拌子付きのフラスコに入れ、オイルバスにて135℃に加熱、反応させた。3時間反応後の反応液をガスクロマトグラフにより分析したところ、ジクロロベンゾフェノンの収率29%、内4, 4'-体の選択率は75%であった。

【0022】(触媒H) 触媒H 2 g、クロロベンゼン22.5 g、p-クロロベンゾイルクロリド3.5 gを50 mlの冷却管及び攪拌子付きのフラスコに入れ、オイルバスにて135℃に加熱、反応させた。3時間反応後の反応液をガスクロマトグラフにより分析したところ、ジクロロベンゾフェノンの収率25%、内4, 4'-体の選択率は75%であった。

【0023】

\*【比較例】

触媒反応例(アシル化反応)

(触媒A) 触媒A 2 g、クロロベンゼン22.5 g、p-クロロベンゾイルクロリド3.5 gを50 mlの冷却管及び攪拌子付きのフラスコに入れ、オイルバスにて135℃に加熱、反応させた。3時間反応後の反応液をガスクロマトグラフにより分析したところ、ジクロロベンゾフェノンの収率21%、内4, 4'-体の選択率は75%であった。

10 【0024】

【発明の効果】本発明は、様々な酸触媒反応に対し、再現性良く高い触媒機能を示し、さらに硫酸の溶出が少ないため腐食性が少なく、反応物質との分離が容易で廃酸処理が不要、また触媒の再利用も可能といった多くの効果を奏するものである。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
// C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
300

F I  
C07B 61/00

技術表示箇所

300

This Page Blank (uspto)